

10/502228 #2

PCT/JP02/13165

Rec'd PCT/PTO 22 JUL 2004

17.12.02

BEST AVAILABLE COPY

日本国特許庁

JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application:

2002年 2月13日

REC'D 17 FEB 2003

WIPO PCT

出願番号
Application Number:

特願2002-035551

[ST.10/C]:

[JP2002-035551]

出願人
Applicant(s):

株式会社日鉱マテリアルズ

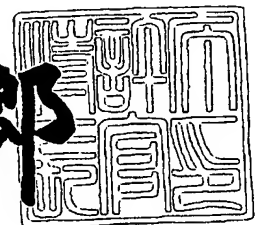
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 1月28日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2002-3108002

【書類名】 特許願

【整理番号】 TU140213B1

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01L 22/00

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県戸田市新曽南 3-17-35 株式会社日鉱マテリアルズ戸田工場内

【氏名】 朝日 聡明

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県戸田市新曽南 3-17-35 株式会社日鉱マテリアルズ戸田工場内

【氏名】 佐藤、賢次

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県戸田市新曽南 3-17-35 株式会社日鉱マテリアルズ戸田工場内

【氏名】 荒川 篤俊

【特許出願人】

【識別番号】 591007860

【氏名又は名称】 株式会社 日鉱マテリアルズ

【代理人】

【識別番号】 100090033

【弁理士】

【氏名又は名称】 荒船 博司

【電話番号】 03-3269-2611

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 027188

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 化合物半導体単結晶の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 原料融液収容部に半導体の原料融液を収容し、前記原料融液の液面を封止剤で覆い、原料融液から結晶化した結晶を引き上げながら結晶成長させる液体封止チョクラルスキー法による化合物半導体単結晶の製造方法において、

前記原料融液収容部を、有底円筒形の第 1 のルツボと、該第 1 のルツボの内側に配置され底部に前記第 1 のルツボとの連通孔を設けた第 2 のルツボとで構成し

前記第 2 のルツボ内の原料融液表面に種結晶を接触させて当該ルツボ内径に沿って結晶を成長させることを特徴とする化合物半導体単結晶の製造方法。

【請求項 2】 前記第 2 のルツボとして、ルツボ上部の内径よりルツボ底部の内径の方が小さいテーパ構造を有するルツボを用いることを特徴とする請求項 1 に記載の化合物半導体単結晶の製造方法。

【請求項 3】 前記第 2 のルツボが前記第 1 のルツボに収容された原料融液に 1 0 m m から 4 0 m m の範囲で浸漬された状態で結晶成長を行うことを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の化合物半導体単結晶の製造方法。

【請求項 4】 前記連通孔の直径を前記第 2 のルツボの内径の 1 / 5 以下とすることを特徴とする請求項 1 から請求項 3 の何れかに記載の化合物半導体単結晶の製造方法。

【請求項 5】 前記原料融液中の温度勾配を少なくとも 2 0 ℃ / c m 以下とすることを特徴とする請求項 1 から請求項 4 の何れかに記載の化合物半導体単結晶の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、化合物半導体単結晶の製造方法に関し、特に、液体封止チョクラルスキー（L E C）法により、例えば Z n T e 系化合物半導体単結晶を製造する方

法に適用して有用な技術に関する。

【0002】

【従来の技術】

現在、ZnTe系化合物半導体単結晶は、純緑色の光発光素子に利用できる結晶として期待されている。

一般に、ZnTe系化合物半導体単結晶は、石英のアンプル内の一端に原料となるZnTe多結晶を配置し、該ZnTe多結晶を加熱して融点近くの温度で昇華させるとともに石英アンプルの反対側に配置された基板上にZnTe単結晶を析出させる気相成長方法により製造されることが多い。この方法により、最大で20mm×20mm程度の矩形状のZnTe単結晶基板が得られている。最近では、光発光素子としての発光特性をさらに高めるために結晶の導電性を高める工夫がなされ、その方法としてリンや砒素などの不純物を結晶中に添加する方法が行われている。

【0003】

また、垂直ブリッジマン（VB）法や垂直温度勾配徐冷（VG F）法を利用してZnTe系化合物半導体単結晶の成長を行うこともできる。VB法やVG F法は結晶成長時に不純物を添加することが可能であるため、不純物の添加により結晶の導電性を制御することが容易であるという利点がある。また、原料融液の液面を封止剤で覆うことにより融液上部から不純物が混入されて単結晶化が阻害されるのを防止するとともに、融液中の温度ゆらぎを小さく抑える工夫がなされている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

ところが、気相成長法によるZnTe系化合物半導体結晶の成長においては成長途中に所望の不純物を添加することは難しく、ZnTe系化合物半導体単結晶の抵抗率を制御するのは困難であるという不具合があった。また、気相成長法ではZnTe結晶の成長速度が著しく遅いために十分な大きさの単結晶を得ることが困難であり、生産性が低いという欠点があった。

さらに、気相成長法によりZnTe化合物半導体単結晶を成長させ20mm×

20mm程度の比較的大きな基板が収得出来たとしても、生産性が低いために基板自体が非常に高価なものとなり、ZnTe化合物半導体単結晶を用いた素子開発の障壁になるという問題もあった。

このような理由から、気相成長法によるZnTe化合物半導体単結晶の製造は、工業生産方法としては実用的でなかった。

【0005】

一方、VB法やVGF法によるZnTe系化合物半導体単結晶の製造は、大型の結晶が成長できる反面、封止剤で覆われた状態で冷却して結晶を成長するので、封止剤と成長結晶との熱膨張差により結晶が割れてしまうという事態がしばしば生じた。

また、VB法やVGF法と同様に、LEC法も不純物を添加することが可能であるため不純物の添加により結晶の導電性を制御することが容易であるという利点を有するが、この方法を用いて大型のZnTe化合物半導体単結晶が成長された例はほとんど無かった。

【0006】

本発明は、大型のZnTe系化合物半導体単結晶、またはその他の化合物半導体単結晶を優れた結晶品質で成長できる化合物半導体単結晶の製造方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明は、上記目的を達成するために、原料融液収容部に半導体の原料融液を収容し、前記原料融液の液面を封止剤で覆い、原料融液から結晶化した結晶を引き上げながら結晶成長させる液体封止チョクラルスキー法による化合物半導体単結晶の製造方法において、前記原料融液収容部を、有底円筒形の第1のルツボと、該第1のルツボの内側に配置され底部に前記第1のルツボとの連通孔を設けた第2のルツボとで構成し、前記第2のルツボ内の原料融液表面に種結晶を接触させて当該ルツボ内径に沿って結晶を成長させるようにしたものである。

これにより、成長結晶は第2のルツボの内径とほぼ同サイズで成長するので、引き上げ速度およびルツボや引き上げ軸の回転速度により細かい直径制御をする

ことなく、容易に所望の直径の結晶を得ることができる。

【0008】

また、結晶が成長するとともに原料融液表面の封止剤は結晶とルツボの間に入り込むが、結晶とルツボとの隙間が小さいため結晶上部の封止剤の回り込みは少なく結晶表面は常に封止剤で覆われた状態で保持されるので、成長結晶の構成元素が蒸発することはない。

また、第2のルツボ内の融液は第1のルツボの融液と連通孔以外は隔離されているため、原料融液中の温度ゆらぎを抑えることができるので、良質な単結晶を成長させることができる。

【0009】

また、前記第2のルツボとして、ルツボ上部の内径よりルツボ底部の内径の方が小さいテーパ構造を有するルツボを用いるようにした。これにより、成長結晶は成長界面以外でルツボ壁面と接触することがなくなるので良質の結晶を得ることができる。

また、前記第2のルツボを前記第1のルツボに収容された原料融液に10 mmから40 mmの範囲で浸漬させるようにした。

また、前記連通孔の直径を前記第2のルツボの内径の $1/5$ 以下とするのが望ましい。

これにより、第2のルツボ内の原料融液中の温度ゆらぎを効率よく抑えることができるので、良質な単結晶を成長させることができる。

【0010】

また、第1のルツボとの連結路が限定されるので、第2のルツボ内の原料融液中に異物等が混入しても、第2のルツボを引き上げることでにより第2のルツボから第1のルツボに異物を排除し、成長される結晶に異物が混入するのを防止できる。

また、ドーパントなどの不純物を添加した場合に、第1のルツボ内の原料融液中の不純物濃度と第2のルツボ内の原料融液中の不純物濃度には差が生じるが、第2のルツボの連結孔の大きさを第2のルツボの内径の $1/5$ 以下で変更することにより、融液中の不純物濃度の差を制御し、第2のルツボ内の原料融液中の不

純物濃度を一定に保つことが可能となる。

また、前記原料融液中の温度勾配を少なくとも $20^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ 以下とすることにより、多結晶や双晶が生じるのを防止することができる。なお、成長結晶は常に封止剤に覆われているので、温度勾配を小さくしても分解の虞はない。

【0011】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の好適な実施の形態を図面に基づいて説明する。

図1は本実施形態に係る結晶成長装置の概略構成図であり、図2は原料収容部の拡大図である。

本実施形態の結晶成長装置100は、高圧容器1と、その内部に高圧容器と同心円上に配置された断熱材2および加熱ヒータ3と、高圧容器1の中央部に垂直に配置された回転軸4と、回転軸の上端に配置されたサセプタ13と、サセプタに勘合された有底円筒状をしたpBN製の外ルツボ（第1のルツボ）5と、外ルツボ5の内側に配置されたpBN製の内ルツボ（第2のルツボ）6と、内ルツボ6の上方に垂直に設けられ下端に種結晶9を固定する種結晶保持具8を備えた回転引き上げ軸7と、で構成される。

【0012】

内ルツボ6は、底面に外ルツボ5と連通する連通孔6aを有しており、この連通孔を介して原料融液12が外ルツボ5から内ルツボ6に移動できるようにしている。なお、内ルツボ6は適当な保持具（図示しない）により外ルツボ5あるいはその他の治具に固定される。

また、回転引き上げ軸7は高圧容器外に配置された駆動部（図示しない）に連結され回転引き上げ機構を構成し、回転軸4は高圧容器外に配置された駆動部（図示しない）に連結されルツボ回転機構を構成する。なお、回転引き上げ軸7およびルツボ回転軸4の回転並びに昇降移動の運動は、それぞれ独立に設定・制御される。

上述した結晶成長装置を用いて、液体封止チョクラルスキー法により、種結晶から成長した単結晶棒を回転させつつ引き上げて、その下端に高純度の単結晶を成長させることができる。

【0013】

次に、結晶成長装置100を用いて、化合物半導体の一例としてZnTe化合物半導体単結晶を製造する方法について具体的に説明する。

本実施形態では、外ルツボ5として内径100mmφ×高さ100mm×肉厚1mmのpBN製ルツボを使用し、内ルツボ6として内径54mmφ（底部）～56mmφ（上部）×高さ100mm×肉厚1mmのテーパ構造をしたpBN製ルツボを使用した。

また、内ルツボ6の底面には中心部に直径10mmの連通孔6aを形成した。なお、連通孔6aの大きさは10mmに制限されず、内ルツボ6の内径の1/5以下であればよい。

【0014】

まず、原料として純度6NのZnと6NのTeを、外ルツボ5および内ルツボ内にZnとTeが等モル比となるように合計1.5kg入れ、その上を400gの封止剤(B₂O₃)11で覆い、封止剤層の厚さが35mmとなるようにした。なお、内ルツボ6は、加熱ヒータ2により原料を融解した後、原料融液の液面から20mmの深さで浸漬した状態となるように保持具で固定した。

次に、前記ルツボ5、6をサセプタ14上に配置し、高压容器1内を不活性ガス（例えばAr）で満たして所定の圧力となるように調整した。そして、封止剤で原料表面を抑えながら加熱ヒータ2を用いて所定の温度で加熱し、ZnとTeを融解して直接合成させた。

【0015】

その後、原料を融解した状態で一定時間保持した後、種結晶9を原料融液の表面に接触させた。ここで、種結晶として結晶方位が(100)の種結晶を使用した。また、種結晶9が分解するのを防止するためにモリブデン製のカバー（図示しない）で種結晶を覆うようにした。

そして、引き上げ回転軸7を1～2rpmの回転速度で回転させ、2.5mm/hの速度で引き上げながら結晶の肩部を形成した。続いて、肩部が形成された後、ルツボ回転軸を1～5rpmで回転させ、2.5mm/hの速度で引き上げながら胴体部を形成した。

このとき、図2に示すように成長結晶10の胴体部は内ルツボ6の内径に沿って形成されるので、引き上げ速度およびルツボや引き上げ軸の回転速度により細かい直径制御をすることなく、容易に所望の直径の結晶を得ることができた。

【0016】

また、結晶が成長するとともに原料融液表面の封止剤11は結晶10と内ルツボ6の間に入り込んだが、結晶とルツボとの隙間が小さいため結晶上部の封止剤が隙間へ回り込む量は少なく結晶表面は常に封止剤で覆われた状態で保持されたので、成長結晶の構成元素が蒸発することはなかった。

また、ルツボ上部の内径よりルツボ底部の内径の方が小さいテーパ構造を有するルツボを内ルツボ6として使用したので、成長に伴い結晶10を引き上げても、結晶10が成長界面以外でルツボ壁面と接触することはなかった。つまり、図2では成長結晶10と内ルツボ6は接触しているように見えるが、内ルツボ6はテーパ構造を有するために実際には成長結晶10と内ルツボ6の間には隙間が生じていた。これにより、成長結晶が内ルツボ6の壁面に接触して結晶品質が低下するのを防止できた。

【0017】

また、内ルツボ6内の原料融液中の温度ゆらぎは約0.5℃で、内ルツボ6と外ルツボ5の間の原料融液中の温度ゆらぎは1～2℃であったことから、内ルツボ6により温度ゆらぎが抑えられたことを確認できた。

また、結晶成長時の原料融液中の温度勾配は10℃/cm以下であったが、成長結晶は常に封止剤で覆われていたので結晶の分解は生じなかった。

そして、結晶成長後に封止剤11から成長結晶10を切り離して、割れのないZnTe化合物半導体結晶を得た。

【0018】

以上のようにして得られたZnTe化合物半導体結晶は、多結晶や双晶の発生していない極めて良好な単結晶であった。また、成長した結晶の大きさは直径54mmφ×長さ60mmであり、従来困難とされていたZnTe系化合物半導体単結晶の大型化を実現することができた。

【0019】

以上本発明者によってなされた発明を実施例に基づき具体的に説明したが、本発明は上記実施例に限定されるものではない。

例えば、上記実施の形態では内ルツボ6の底面に直径10mmφの連通孔を一つ形成したが、連通孔の数は一つに制限されず複数の連通孔を設けるようにしても温度ゆらぎの抑制等の効果が得られると考えられる。

【0020】

また、原料融液中にドーパントとしての不純物を添加することにより、容易に結晶の導電性を制御することが可能となる。このとき、外ルツボ5内の原料融液中の不純物濃度と内ルツボ6内の原料融液中の不純物濃度には差が生じるが、第2のルツボの連結孔の大きさを第2のルツボの内径の1/5以下で変更することにより、原料融液中の不純物濃度の差を制御し、内ルツボ6内の原料融液中の不純物濃度を一定に保つことが可能となる。

また、ZnTe化合物半導体単結晶に限らず、ZnTeを含む三元以上のZnTe系化合物半導体単結晶やその他の化合物半導体単結晶の製造においても本発明を適用することにより大型で高品質の化合物半導体単結晶を得ることができる。

【0021】

【発明の効果】

本発明によれば、原料融液収容部に半導体の原料融液を収容し、前記原料融液の液面を封止剤で覆い、原料融液から結晶化した結晶を引き上げながら結晶成長させる液体封止チョクラルスキー法による化合物半導体単結晶の製造方法において、前記原料融液収容部を、有底円筒形の第1のルツボと、該第1のルツボの内側に配置され底部に前記第1のルツボとの連通孔を設けた第2のルツボとで構成し、前記第2のルツボ内の原料融液表面に種結晶を接触させて当該ルツボ内径に沿って結晶を成長させるようにしたので、成長結晶を第2のルツボの内径とほぼ同サイズで成長させることができ、引き上げ速度およびルツボや引き上げ軸の回転速度により細かい直径制御をすることなく、容易に所望の直径を有する大型の結晶を得ることができるという効果を奏する。

【0022】

また、二重ルツボ構造とすることにより、ルツボ内の温度ゆらぎを抑制することができるので、双晶や多結晶の発生を防止でき、極めて良質な結晶を得ることができるという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の実施形態に使用される結晶成長装置の概略構成図である。

【図 2】

図 1 の結晶成長装置の原料収容部の拡大図である。

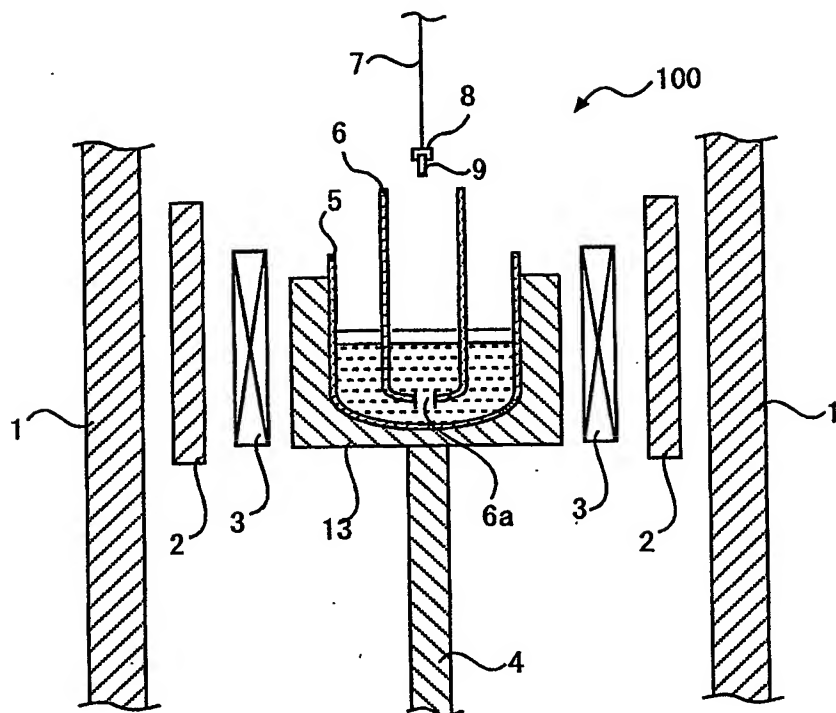
【符号の説明】

- 1 高圧容器
- 2 断熱材
- 3 加熱ヒータ
- 4 ルツボ回転軸
- 5 外ルツボ（第 1 のルツボ）
- 6 内ルツボ（第 2 のルツボ）
- 6 a 連通孔
- 7 回転引き上げ軸
- 8 種結晶保持具
- 9 種結晶
- 1 0 成長結晶
- 1 1 封止剤
- 1 2 原料融液
- 1 3 サセプタ
- 1 0 0 結晶成長装置

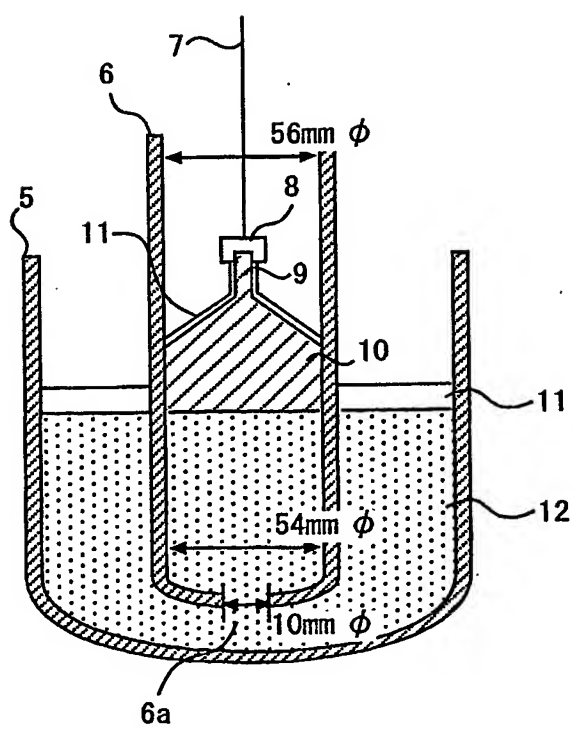
【書類名】

図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 大型のZnTe系化合物半導体単結晶、またはその他の化合物半導体単結晶を優れた結晶品質で成長できる化合物半導体単結晶の製造方法を提供する。

【解決手段】 液体封止チョクラルスキー法による化合物半導体単結晶の製造方法において、前記原料融液収容部を、有底円筒形の第1のルツボと、該第1のルツボの内側に配置され底部に前記第1のルツボとの連通孔を設けた第2のルツボとで構成し、前記第2のルツボ内の原料融液表面に種結晶を接触させて当該ルツボ内径に沿って結晶を成長させるようにした。

【選択図】 図1

特2002-035551

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-035551
受付番号	50200194046
書類名	特許願
担当官	第五担当上席
作成日	平成14年 2月14日

<認定情報・付加情報>
【提出日】

平成14年 2月13日

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [591007860]

1. 変更年月日	1999年 8月 2日
[変更理由]	名称変更
住 所	東京都港区虎ノ門2丁目10番1号
氏 名	株式会社日鉱マテリアルズ

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.